

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/64799 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 11/02

(72) Erfinder; und

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01667

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMALZL, Manfred [DE/DE]; Köhlerberg 6, 86456 Gablingen/Lü. (DE).
SLUITER, Gabriele [DE/DE]; Am Mustergarten 13, 86673 Binswangen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2001 (15.02.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 09 754.5 1. März 2000 (01.03.2000) DE
100 63 424.9 20. Dezember 2000 (20.12.2000) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WAXES FOR PRODUCING PRINTING INKS

(54) Bezeichnung: WACHSE FÜR DIE HERSTELLUNG VON DRUCKFARBEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of mixtures for producing printing inks. Said mixtures consist of: a) a homopolymerizate or copolymerizate of C₂-C₁₈-α-olefins, which are produced by means of metallocene catalysis, and of decomposing waxes, which are prepared from polyolefins of longer chain lengths produced by means of metallocene catalysis, with one or more additional additives selected from the group comprised of: b) polytetrafluoroethylene having a molecular weight (M_n) ranging from 30,000 to 2,000,000 g/mol; c) a thermoplastic PTFE having a molecular weight (M_n) ranging from 500,000 to 10,000,000 g/mol whose particle size ranges from 1-100 μm; d) amide waxes produced by reacting ammonia or ethylene diamine with saturated and unsaturated fatty acids; e) montan waxes including acid and ester waxes whose carboxylic acid has a carbon chain length ranging from C₂₂ to C₃₆; f) natural vegetable waxes; g) conversion products of sorbite (sorbitol) with saturated and/or unsaturated fatty acids and/or montan acids; h) synthetic hydrocarbons; i) paraffins and microcrystalline waxes which accrue during the refinery of petroleum; j) polar polyolefin waxes produced by oxidizing ethylene homopolymer and copolymer waxes or propylene homopolymer and copolymer waxes or by the grafting thereof to maleic anhydride; k) polyamides whose particle sizes range from 1-100 μm; l) polyolefins, such as polyethylene, polypropylene or their copolymers of a high or low density having molecular weights (M_n) ranging from 10,000 to 1,000,000 g/mol whose particle sizes range from 1-100 μm, and; m) agents which, in general, reduce the surface tension of liquids (wetting agents).

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Mischungen aus a) mittels Metallocenkatalyse hergestelltem Homo- oder Copolymerisat von C₂-C₁₈-α-Olefinen, sowie Abbauwachsen, hergestellt aus mittels Metallocenkatalyse produzierten Polyolefinen längerer Kettenlänge, mit einer oder mehreren weiteren Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus, b) Polytetrafluoroethylen mit einem Molekulargewicht (M_n) zwischen 30.000 und 2.000.000 g/mol, c) thermoplastischem PTFE mit einem Molekulargewicht (M_n) zwischen 500.000 und 10.000.000 g/mol, dessen Partikelgröße im Bereich von 1-100 μm liegt, d) Amidwachsen, hergestellt durch Umsetzung von Ammoniak oder Ethylendiamin mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, e) Montanwachsen einschließlich Säure- und Esterwachsen mit einer Kohlenstoffkettenlänge der Carbonsäure von C₂₂ bis C₃₆, f) natürlichen Pflanzenwachsen, g) Umsetzungsprodukten von Sorbit (Sorbitol) mit gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren und/oder Montansäuren, h) synthetischen Kohlenwasserstoffen, i) Paraffinen und mikrokristallinen Wachsen, welche bei der Erdölraffination anfallen, j) polaren Polyolefinwachsen, hergestellt durch Oxidation von Ethylen- oder Propylen-Homopolymer-und-Copolymerwachsen oder deren Pfropfung mit Maleinsäureanhydrid, k) Polyamiden, deren Partikelgröße im Bereich von 1-100 μm liegt, l) Polyolefinen, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen oder deren Copolymere hoher oder niedriger Dichte mit Molekulargewichten (M_n) zwischen 10.000 und 1.000.000 g/mol, deren Partikelgröße im Bereich 1-100 μm liegt, m) Mittel, welche im allgemeinen die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten senken (Netzmittel), zur Herstellung von Druckfarben.

WO 01/64799 A1

Wachse für die Herstellung von Druckfarben

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mittels
Metalloccnkatalysatoren hergestellten Polyolefinwachsen in Kombination mit
PTFE, Amidwachsen, Montanwachsen, natürlichen Pflanzenwachsen,
Sorbitolestern, synthetischen Kohlenwasserstoffwachsen, mikro- und
makrokristallinen Paraffinen, polaren Polyolefinwachsen, Polyamiden,
10 Polyolefinen, Netzmitteln als Additivkomponente in Druckfarben.

- In Druckfarben haben Wachse die Aufgabe, die Abrieb-, Scheuer- und
Kratzfestigkeit von Druckerzeugnissen zu erhöhen. Die Wachse werden
üblicherweise in Form von Lösemitteldispersionen oder -pasten oder aber in fester
15 mikronisierter Form eingesetzt. Die Mikronisierung geschieht entweder durch
Mahlung auf geeigneten Mühlen oder Versprühen aus der Schmelze, jeweils
gegebenenfalls mit anschließender Klassierung. Die erforderlichen
durchschnittlichen Teilchengrößen liegen in der Regel unterhalb von 10 µm.
- 20 Für diese Anwendung finden bisher Wachse aus verschiedenartigen
Herstellungsverfahren Verwendung. Üblich ist - neben dem thermischen Abbau
von hochmolekularen Polyolefinen oder der radikalischen Ethylen-Polymerisation
bei hohen Drucken und Temperaturen - die Herstellung von Wachsen durch
Ethylen- oder Propylen-Homo- oder Copolymerisation mit Ziegler-Natta-
25 Katalysatoren mit einer Titan-Verbindung als katalytisch aktiver Spezies, wie
beispielsweise in
DE-A-1 520 914 offenbart.

- In EP-A-0 890 619 wird offenbart, daß insbesondere die Verwendung von
30 Metallocen-Katalysatorsystemen bei der Herstellung von Polyolefinwachsen zu
Materialien führt, die beim Einsatz in Druckfarben verbesserte
Scheuerschutzeffekte bewirken.

Die Verwendung der mittels Metallocenkatalyse hergestellten reinen Polyolefinwachse in Druckfarben deckt die grundsätzlichen Anforderungen an einen gegenüber der ursprünglichen Druckfarbe verbesserten Scheuerschutz ab. Darüberhinaus gibt es jedoch Anwendungen, die nach speziell verbessertem Scheuerschutz oder hoher Oberflächengleitwirkung oder guter Überdruckbarkeit verlangen, z.B. beim Bedrucken von abrasiven, matt-gestrichenen Papieren oder im Verpackungsdruckbereich.

Überraschend ergab sich nun, daß Polyolefinwachse, hergestellt unter Verwendung von Metallocenkatalysatoren, in Kombination mit Zusatzstoffen diesem erhöhten Anforderungsprofil in besonderer Weise entsprechen.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist die Verwendung von Mischungen aus

- a) mittels Metallocenkatalyse hergestelltem Homo- oder Copolymerisat von C_2 - C_{18} - α -Olefinen, sowie Abbauwachsen, hergestellt aus mittels Metallocenkatalyse produzierten Polyolefinen längerer Kettenlänge, mit einer oder mehreren weiteren Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- b) Polytetrafluoroethylen mit einem Molekulargewicht (M_n) zwischen 30.000 und 2.000.000 g/mol,
- c) thermoplastischem PTFE mit einem Molekulargewicht (M_n) zwischen 500.000 und 10.000.000 g/mol, dessen Partikelgröße im Bereich von 1-100 μm liegt,
- d) Amidwachsen, hergestellt durch Umsetzung von Ammoniak oder Ethylendiamin mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren,
- e) Montanwachsen einschließlich Säure- und Esterwachsen mit einer Kohlenstoffkettenlänge der Carbonsäure von C_{22} bis C_{36} ,
- f) natürlichen Pflanzenwachsen,
- g) Umsetzungsprodukten von Sorbit (Sorbitol) mit gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren und/oder Montansäuren,
- h) synthetischen Kohlenwasserstoffen,
- i) Paraffinen und mikrokristallinen Wachsen, welche bei der Erdölraffination anfallen,

- j) polaren Polyolefinwachsen, hergestellt durch Oxidation von Ethylen- oder Propylen-Homopolymer- und -Copolymerwachsen oder deren Pfropfung mit Maleinsäureanhydrid,
- k) Polyamiden, deren Partikelgröße im Bereich von 1-100 μm liegt,
- 5 l) Polyolefinen, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen oder deren Copolymere hoher oder niedriger Dichte mit Molekulargewichten (M_n) zwischen 10.000 und 1.000.000 g/mol, deren Partikelgröße im Bereich 1-100 μm liegt,
- m) Mittel, welche im allgemeinen die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten
10 senken (Netzmittel),
zur Herstellung von Druckfarben.

Als Polyolefinwachse a) kommen Homopolymerisate des Ethylens oder Propylens oder Copolymerisate des Ethylens mit einem oder mehreren 1-Olefinen,
15 insbesondere Propylen, in Frage. Als 1-Olefine werden lineare oder verzweigte Olefine mit 2-18 C-Atomen, vorzugsweise 3-6 C-Atomen, eingesetzt. Die 1-Olefine können eine aromatische Substitution tragen. Beispiele hierfür sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Octadecen, weiterhin Styrol. Bevorzugt sind Homopolymere des Ethylens oder Propylens oder Copolymere des
20 Ethylens mit Propylen oder 1-Buten. Handelt es sich um Copolymere so bestehen diese vorzugsweise zu 70-99,9, insbesondere zu 80-99 Gew.-% aus Ethylen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die Wachse eine Molekulargewichtsverteilung $M_w/M_n < 5$ auf. Ihre Schmelzviskosität liegt vorzugsweise zwischen 5 und 100000 mPas.

25 Besonders bevorzugt sind Polyolefinwachse mit einem Tropfpunkt zwischen 90 und 165°C, insbesondere zwischen 100 und 160°C, einer Schmelzviskosität bei 140°C (Polyethylenwachse) bzw. bei 170°C (Polypropylenwachse) zwischen 10 und 10000 mPa's, insbesondere zwischen 50 und 5000 mPa's und einer Dichte
30 bei 20°C zwischen 0,85 und 0,96 cm^3/g .

Bei Zusatzstoff b) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um Polytetrafluoroethylen mit einem Molekulargewicht zwischen 100000 und

1000000 g/mol.

Bei Zusatzstoff c) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um thermoplastisches Polytetrafluoroethylen mit Partikelgrößen im Bereich von 3 bis
5 30 μm .

Bei Zusatzstoff d) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um Amidwachse, herstellbar durch Umsetzung von Ammoniak oder Ethylendiamin mit Stearinsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure oder Erucasäure.

10

Bei Zusatzstoff e) handelt es sich um Montanwachse einschließlich Säure- und Esterwachsen mit einer Kohlenstoffkettenlänge der Carbonsäure von C_{22} bis C_{36} . Bei den Esterwachsen handelt es sich vorzugsweise um Umsetzungsprodukte der Montansäuren mit ein oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen, wie
15 zum Beispiel Ethandiol, Butan-1,3-diol oder Propan-1,2,3-triol.

Bei Zusatzstoff f) handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um Carnaubawachs.

20 Bei Zusatzstoff g) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um Umsetzungsprodukte von Sorbit (Sorbitol) mit Stearinsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure oder Erucasäure.

Bei Zusatzstoff h) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um Fischer-
25 Tropisch-Wachse.

Bei Zusatzstoff i) handelt es sich vorzugsweise um Paraffine mit Tropfpunkten zwischen 48 und 65°C und mikrokristalline Wachse mit Tropfpunkten zwischen 75 und 95°C.

30

Bei Zusatzstoff j) handelt es sich um polare Polyolefinwachse, herstellbar durch Oxidation von Ethylen- oder Propylen- Homopolymer- und -Copolymerwachsen oder deren Pfropfung mit Maleinsäureanhydrid. Besonders bevorzugt wird hierfür

von Polyolefinwachse mit einem Tropfpunkt zwischen 90 und 165°C, insbesondere zwischen 100 und 160°C, einer Schmelviskosität bei 140°C (Polyethylenwachse) bzw. bei 170°C (Polypropylenwachse) zwischen 10 und 10000 mPas, insbesondere zwischen 50 und 5000 mPas und einer Dichte bei 5 20°C zwischen 0,85 und 0,96 g/cm³ ausgegangen.

Bei Zusatzstoff j) handelt es sich vorzugsweise um Polyamid-6, Polyamid-6,6 und Polyamid-12. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt die Partikelgröße der Polyamide im Bereich von 3-30 µm.

10

Bei Zusatzstoff k) handelt es sich vorzugsweise um Polyolefine, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen oder deren Copolymere hoher oder niedriger Dichte mit Molekulargewichten (M_n) zwischen 15.000 bis 500.000 g/mol. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt die Partikelgröße bei 3-30 µm.

15

Bei Zusatzstoff m) handelt es sich um amphiphile Verbindungen, welche im allgemeinen die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten senken, wie zum Beispiel Alkylethoxylate, Fettalkoholethoxylate, Alkylbenzolsulfonate oder Betaine.

20 Das Mischungsverhältnis von Bestandteil a) zu den Bestandteilen b) bis m) kann im Bereich von 1 bis 99 Gew.-% a) zu 1 bis 99 Gew.-% b) bis m), bevorzugt zwischen 5 bis 50 %, variiert werden. Wird eine Mischung aus mehreren der Bestandteile b) bis m) verwendet, so gilt die Mengenangabe für die Summe aus den Mengen dieser Bestandteile.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die oben beschriebenen Wachse in mikronisierter Form für den erfindungsgemäßen Zweck verwendet.

Die Metallocenkatalysatoren zur Herstellung der Polyolefinwachse sind chirale 30 oder nichtchirale Übergangsmetallverbindungen der Formel M^1L_x . Die Übergangsmetallverbindung M^1L_x enthält mindestens ein Metallzentralatom M^1 , an das mindestens ein π -Ligand, z.B. ein Cyclopentadienylligand gebunden ist. Darüber hinaus können Substituenten, wie z.B. Halogen-, Alkyl-, Alkoxy- oder

Arylgruppen an das Metallzentralatom M^1 gebunden sein. M^1 ist bevorzugt ein Element der III., IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wie Ti, Zr oder Hf. Unter Cyclopentadienylligand sind unsubstituierte Cyclopentadienylreste und substituierte Cyclopentadienylreste wie

- 5 Methylcyclopentadienyl-, Indenyl-, 2-Methylindenyl-, 2-Methyl-4-phenylindenyl-, Tetrahydroindenyl- oder Octahydrofluorenylreste zu verstehen. Die π -Liganden können verbrückt oder unverbrückt sein, wobei einfache und mehrfache Verbrückungen - auch über Ringsysteme - möglich sind. Die Bezeichnung Metallocen umfaßt auch Verbindungen mit mehr als einem Metallocenfragment,
- 10 sogenannte mehrkernige Metallocene. Diese können beliebige Substitutionsmuster und Verbrückungsvarianten aufweisen. Die einzelnen Metallocenfragmente solcher mehrkernigen Metallocene können sowohl gleichartig als auch voneinander verschieden sein. Beispiele für solche mehrkernigen Metallocene sind z.B. beschrieben in EP-A-0 632 063.

15

Beispiele für allgemeine Strukturformeln von Metallocenen, sowie für deren Aktivierung mit einem Cokatalysator sind u.a. in EP-A-0 571 882 gegeben.

Die Polyolefinwachse aus der Metallocen-Katalyse werden im folgenden

- 20 Komponente 1 genannt, die Zusatzstoffe b) bis m) sind Komponente 2. Die Mischungen können hergestellt werden durch gemeinsames Vermahlen der beiden Komponenten oder durch vorheriges Mischen der Komponenten in schmelzflüssiger Phase und anschließendes Versprühen oder Vermahlen.

Beispiele

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften der getesteten Polyolefinwachse

| | Typ | Schmelzvis- kosität mPas | Tropfpunkt °C | M _w /M _n | Mn g/mol | Dichte g/cm ³ |
|-------------------------|---|-----------------------------|------------------|--------------------------------|-------------|-----------------------------|
| Wachs 1 | Metallocen Ethylen- Homopolymer Wachs | 350 bei 140°C | 124 | 2,4 | 990 | 0.965 |
| Wachs 2 | Metallocen Propylen- Homopolymer Wachs | 40 bei 170°C | 135 | 2,1 | 1870 | 0.880 |
| Vergleichs- muster 1 | Ethylen-Homo- polymerwachs, hergestellt mit Ziegler- Natta-Katalysator | 300 bei 140°C | 125 | 2,8 | 1500 | 0,970 |

5

Auf der Basis von Wachs 1 und 2 sowie Vergleichswachs 1 wurden folgende Mischungen hergestellt:

10 Tabelle 2: Mischungen von Polyolefinwachsen mit Zusatzstoffen

| | Kurzbe- zeichnung | Typ | Mischungsverhältnis Gewichtsteile |
|------------|----------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Mischung 1 | M1 | Wachs 1 PTFE | 93 7 |
| Mischung 2 | M2 | Vergleichswachs 1 PTFE | 93 7 |
| Mischung 3 | M3 | Wachs 1 Paraflint H2 | 60 40 |
| Mischung 4 | M4 | Vergleichswachs 1 Paraflint H2 | 60 40 |
| Mischung 5 | M5 | Wachs 1 Sorbitantristearat | 50 50 |

| | Kurzbezeichnung | Typ | Mischungsverhältnis Gewichtsteile |
|-------------|-----------------|---|--------------------------------------|
| Mischung 1 | M1 | Wachs 1 PTFE | 93 7 |
| Mischung 6 | M6 | Vergleichswachs 1 Sorbitantristearat | 50 50 |
| Mischung 7 | M7 | Wachs 1 Sorbitantrimontanat | 50 50 |
| Mischung 8 | M8 | Vergleichswachs 1 Sorbitantrimontanat | 50 50 |
| Mischung 9 | M9 | Wachs 1 Ethylenbissstearylamid | 50 50 |
| Mischung 10 | M10 | Vergleichswachs 1 Ethylenbissstearylamid | 50 50 |
| Mischung 11 | M11 | Wachs 1 Polares Polyethylenwachs | 80 20 |
| Mischung 12 | M12 | Vergleichswachs 1 Polares Polyethylenwachs | 80 20 |

Zur Herstellung der Mischungen wurden die pulverförmigen Ausgangssubstanzen zunächst vorgemischt und anschließend auf einer Fließbettgegenstrahlmühle der
5 Firma Hosokawa Alpine AG auf eine durchschnittliche Teilchengröße unter 10 µm zerkleinert. Die Messung der Teilchengröße geschieht mit der Laserbeugungsmethode in einem Gerät der Firma Malvern. Man kann die Wachse der Druckfarbe als trockenes Pulver oder vorzugsweise als Dispersion in Bindemittellösung oder Lösemittel zusetzen.

10

Beispiele für die Druckfarbenherstellung

1) Offsetfarbe

Die Mischungen M1, M2, M3, M4, M9 und M10 wurden zu 1,5 Gew.-% unter
15 intensivem Rühren mit einem Dissolver und anschließender Homogenisierung auf

- einer Dreiwalze in eine Offsetfarbe (Novaboard® Cyan 4 C 86, BASF Drucksysteme GmbH) eingearbeitet. Man fertigte einen Probedruck (Prüfbau-Mehrzweck-Probedruckmaschine System Dr. Dürner) auf Papier des Typs Phoenomatt® 115 g/m² (Scheufelen GmbH + Co KG) an und untersuchte das
- 5 Scheuerverhalten auf einem Scheuerprüfgerät (Scheuerprüfer Prüfbau Quartant) bei einer Scheuerbelastung von 48 g/cm², Scheuergeschwindigkeit 15 cm/sec. Beurteilt wurde die Intensität der nach 50, 100 bzw. 200 Scheuerzyklen (Hub) auf das Prüfblatt übertragenen Farbe (Farbdifferenz nach DIN 6174, Messung mit Hunterlab D 25-2, Hunter) sowie die Verletzung des Druckbildes.

10

Tabelle 3: Ergebnis der Prüfung in einer Offset-Farbe bei Einarbeitung als Mikropulver

| Beispiel Nr. | | Teilchengröße d ₅₀ µm | Farbdifferenz | | Verletzung des Druckbildes |
|-----------------|-------------------------|-------------------------------------|---------------|---------|-------------------------------|
| | | | 100 Hub | 200 Hub | |
| 1 | Vergleich ohne Wachs | - | 15,5 | 18,3 | Ja |
| 2 | M1 | 8,0 | 1,2 | 1,8 | Nein |
| 3 | M2 | 8,5 | 2,0 | 2,4 | Nein |
| 4 | M3 | 7,8 | 3,5 | 4,2 | Nein |
| 5 | M4 | 8,0 | 5,2 | 7,6 | Ja |
| 6 | M9 | 6,5 | 3,2 | 4,2 | Nein |
| 7 | M10 | 6,7 | 5,8 | 8,3 | Ja |

- Die erfindungsgemäßen Wachse bewirken eine geringere Farbdifferenz und damit
- 15 eine verbesserte Abriebfestigkeit.

2) Tiefdruckfarbe

- Die Mischungen M3, M4, M5, M6, M7 und M8 wurden zu 1 Gew.-% unter intensivem Rühren mit einem Dissolver in eine Illustrationstiefdruckfarbe (Typ RR
- 20 Grav rot, Siegwirk Farbenfabrik) eingearbeitet. Es wurde ein Probedruck (Tiefdruck-Probedruckgerät LTG 20, Einlehner Prüfmaschinenbau) auf Papier des Typs Allgäu 60 g/m² (G. Haindl'sche Papierfabriken KG) angefertigt und

entsprechend Beispiel Offsetfarbe geprüft.

Tabelle 4: Ergebnis der Prüfung in einer Tiefdruckfarbe bei Einarbeitung als Mikropulver

5

| Beispiel Nr. | | Teilchengröße μm | Farbdifferenz 100 Hub | | Dynamischer Reibungs- koeffizient μ |
|-----------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------|---|
| | | | Vollton | Halbton | |
| 8 | Vergleich ohne Wachs | - | 16,7 | 15,1 | 0,53 |
| 9 | M3 (erf.) | 7,5 | 2,9 | 1,8 | 0,33 |
| 10 | M4 (vergl.) | 7,6 | 3,4 | 2,2 | 0,35 |
| 11 | M5 (erf.) | 8,5 | 2,0 | 1,1 | 0,27 |
| 12 | M6 (vergl.) | 8,5 | 2,5 | 1,7 | 0,28 |
| 13 | M7 (erf.) | 8,4 | 2,6 | 1,2 | 0,26 |
| 14 | M8 (vergl.) | 8,3 | 3,1 | 1,8 | 0,27 |

Die erfindungsgemäßen Wachse bewirken eine geringere Farbdifferenz und damit eine verbesserte Abriebfestigkeit. Überraschenderweise hat sich auch eine Erniedrigung der Gleitreibung bei Zusatz von Sorbitanestern gezeigt.

10

3) Flexodruckfarbe

Die Mischungen M3, M4, M5, M6, M7, M8, M11 und M12 wurden zu 1 Gew.-% unter intensivem Rühren mit einem Dissolver in eine wäßrige Flexodruckfarbe eingearbeitet. Die Flexodruckfarbe setzt sich zusammen aus 35 Gew.-%

15 Synthacryl® SW 175, 20 Gew.-% Hostapermblau® B2G, 45 Gew.-% Wasser. Mit einem Draht rakel wurde die Farbe mit einer Naßfilmstärke von 6 μm auf Papier des Typs Allgäu 80 g/m² (G. Haindl'sche Papierfabriken KG) angefertigt und entsprechend Beispiel Offsetfarbe geprüft.

20 Tabelle 5: Ergebnis der Prüfung in einer Flexodruckfarbe bei Einarbeitung als Mikropulver

| Bsp. Nr. | | Teilchengröße μm | Farbdifferenz 50 Hub | Dynamischer Reibungs- koeffizient μ |
|-------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------|---|
| 15 | Vergleich ohne Wachs | - | 7,4 | 0,37 |
| 16 | M3 (erf.) | 7,5 | 3,8 | 0,23 |
| 17 | M4 (vergl.) | 7,6 | 4,4 | 0,25 |
| 18 | M5 (erf.) | 8,5 | 3,0 | 0,18 |
| 19 | M6 (vergl.) | 8,5 | 3,7 | 0,19 |
| 20 | M7 (erf.) | 8,4 | 2,8 | 0,16 |
| 21 | M8 (vergl.) | 8,3 | 3,1 | 0,17 |
| 22 | M11 (erf.) | 8,6 | 3,1 | 0,23 |
| 23 | M12 (vergl.) | 8,5 | 3,9 | 0,24 |

- Die erfindungsgemäßen Wachse bewirken eine geringere Farbdifferenz und damit
- 5 eine verbesserte Abriebfestigkeit. Überraschenderweise hat sich auch eine Erniedrigung der Gleitreibung bei Zusatz von Sorbitanestern gezeigt.

Patentansprüche

1. Verwendung von Mischungen aus
 - a) mittels Metallocenkatalyse hergestelltem Homo- oder Copolymerisat von
5 C₂-C₁₈- α -Olefinen, sowie Abbauwachsen, hergestellt aus mittels Metallocenkatalyse produzierten Polyolefinen längerer Kettenlänge, mit einer oder mehreren weiteren Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - b) Polytetrafluoroethylen mit einem Molekulargewicht (M_n) zwischen 30.000
10 und 2.000.000 g/mol,
 - c) thermoplastischem PTFE mit einem Molekulargewicht (M_n) zwischen 500.000 und 10.000.000 g/mol, dessen Partikelgröße im Bereich von 1-100 μ m liegt,
 - d) Amidwachsen, hergestellt durch Umsetzung von Ammoniak oder
15 Ethylendiamin mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren,
 - e) Montanwachsen einschließlich Säure- und Esterwachsen mit einer Kohlenstoffkettenlänge der Carbonsäure von C₂₂ bis C₃₆,
 - f) natürlichen Pflanzenwachsen,
 - g) Umsetzungsprodukten von Sorbit (Sorbitol) mit gesättigten und/oder
20 ungesättigten Fettsäuren und/oder Montansäuren,
 - h) synthetischen Kohlenwasserstoffen,
 - i) Paraffinen und mikrokristallinen Wachsen, welche bei der Erdölraffination anfallen,
 - j) polaren Polyolefinwachsen, hergestellt durch Oxidation von Ethylen- oder
25 Propylen-Homopolymer- und -Copolymerwachsen oder deren Pfropfung mit Maleinsäureanhydrid,
 - k) Polyamiden, deren Partikelgröße im Bereich von 1-100 μ m liegt,
 - l) Polyolefinen, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen oder deren Copolymere hoher oder niedriger Dichte mit Molekulargewichten (M_n)
30 zwischen 10.000 und 1.000.000 g/mol, deren Partikelgröße im Bereich 1-100 μ m liegt,
 - m) Mittel, welche im allgemeinen die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten senken (Netzmittel),

zur Herstellung von Druckfarben.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei Bestandteil a) ein Ethylenhomo- oder Copolymerwachs ist.

5

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei Bestandteil a) ein Propylenhomo- oder Copolymerwachs ist.

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die
10 Polyolefinwachse eine Molekulargewichtsverteilung $M_w/M_n < 5$ aufweisen.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Polyolefinwachse eine Schmelzviskosität von 5 bis 100000 mPas aufweisen.

15 6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Polyolefinwachse einen Tropfpunkt von 70 bis 165°C aufweisen

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Anteil des Zusatzstoffs 1-99 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der
20 Mischung beträgt.

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Wachse in mikronisierter Form eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | EP 0 890 619 A (CLARIANT GMBH) 13 January 1999 (1999-01-13) cited in the application claims | 1-8 |
| Y | US 5 643 984 A (MUELLER RAYMOND J ET AL) 1 July 1997 (1997-07-01) column 2, line 11-22 column 2, line 55 -column 3, line 4 column 3, line 34-55; example 4 | 1-8 |
| A | EP 0 324 077 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 19 July 1989 (1989-07-19) abstract | 1,8 |
| A | DE 44 03 478 A (BASF AG) 10 August 1995 (1995-08-10) claims | 1 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 2001

Date of mailing of the international search report

22/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 01/01667

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US 5 591 796 A (TAVARES BRUCE ET AL) 7 January 1997 (1997-01-07) abstract | 1 |
| A | US 5 749 949 A (TAVARES BRUCE) 12 May 1998 (1998-05-12) abstract | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01667

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| EP 0890619 A | 13-01-1999 | DE 19810891 A JP 11071545 A US 6080902 A | 14-01-1999 16-03-1999 27-06-2000 |
| US 5643984 A | 01-07-1997 | NONE | |
| EP 0324077 A | 19-07-1989 | DE 3800988 A JP 1217087 A ZA 8900283 A | 27-07-1989 30-08-1989 25-10-1989 |
| DE 4403478 A | 10-08-1995 | AT 172226 T DE 59503927 D DK 742812 T WO 9521221 A EP 0742812 A ES 2122544 T JP 9508433 T US 5875720 A | 15-10-1998 19-11-1998 23-06-1999 10-08-1995 20-11-1996 16-12-1998 26-08-1997 02-03-1999 |
| US 5591796 A | 07-01-1997 | CA 2180304 A | 03-04-1997 |
| US 5749949 A | 12-05-1998 | CA 2220437 A | 27-05-1998 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01667

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | EP 0 890 619 A (CLARIANT GMBH) 13. Januar 1999 (1999-01-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche | 1-8 |
| Y | US 5 643 984 A (MUELLER RAYMOND J ET AL) 1. Juli 1997 (1997-07-01) Spalte 2, Zeile 11-22 Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 3, Zeile 4 Spalte 3, Zeile 34-55; Beispiel 4 | 1-8 |
| A | EP 0 324 077 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 19. Juli 1989 (1989-07-19) Zusammenfassung | 1,8 |
| A | DE 44 03 478 A (BASF AG) 10. August 1995 (1995-08-10) Ansprüche | 1 |
| | --- -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01667

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | US 5 591 796 A (TAVARES BRUCE ET AL) 7. Januar 1997 (1997-01-07) Zusammenfassung ----- | 1 |
| A | US 5 749 949 A (TAVARES BRUCE) 12. Mai 1998 (1998-05-12) Zusammenfassung ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01667

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| EP 0890619 A | 13-01-1999 | DE 19810891 A JP 11071545 A US 6080902 A | 14-01-1999 16-03-1999 27-06-2000 |
| US 5643984 A | 01-07-1997 | KEINE | |
| EP 0324077 A | 19-07-1989 | DE 3800988 A JP 1217087 A ZA 8900283 A | 27-07-1989 30-08-1989 25-10-1989 |
| DE 4403478 A | 10-08-1995 | AT 172226 T DE 59503927 D DK 742812 T WO 9521221 A EP 0742812 A ES 2122544 T JP 9508433 T US 5875720 A | 15-10-1998 19-11-1998 23-06-1999 10-08-1995 20-11-1996 16-12-1998 26-08-1997 02-03-1999 |
| US 5591796 A | 07-01-1997 | CA 2180304 A | 03-04-1997 |
| US 5749949 A | 12-05-1998 | CA 2220437 A | 27-05-1998 |